

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-174354  
 (43)Date of publication of application : 13.07.1993

(51)Int.Cl.

G11B 5/66  
 C10M107/38  
 G11B 5/71  
 G11B 5/84  
 // C08F 14/18  
 C10N 30:06  
 C10N 30:08  
 C10N 40:18  
 C10N 50:08

(21)Application number : 03-338271  
 (22)Date of filing : 20.12.1991

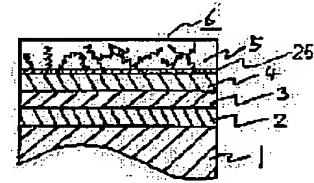
(71)Applicant : HITACHI LTD  
 (72)Inventor : MATSUNUMA SATORU  
 KOKADO YUICHI  
 KITO MAKOTO  
 FUJIMAKI SHIGEHICO

**(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND PRODUCTION THEREOF AND APPARATUS FOR PRODUCING THE SAME**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the recording medium which is improved in the adhesion at the boundary between a lubricating film and a protective film and has excellent durability and weatherability and the process and apparatus for production of this medium.

**CONSTITUTION:** The recording medium formed by continuously forming a chromium film 2, a magnetic recording film 3 and the protective film 4 on a disk substrate 1 and applying the lubricating film 5 thereon is used as a sample. The sample is held in a plasma forming chamber 22 and the surface thereof is irradiated with radicals (contg. fluorine and carbon) formed by plasma CVD of fluorine and carbon tetrafluoride. As a result, a radical reaction product layer 25 is formed at the boundary between the protective film and the lubricating film. The irradiated radicals act on the boundary between the lubricating film and the protective film, by which a chemical bond is generated between the lubricant components and the surface of the protective film and the splashing resistance of the lubricating film is improved.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanes Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-174354

(43)公開日 平成5年(1993)7月13日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 1 1 B 5/66		7303-5D		
C 1 0 M 107/38		7419-4H		
G 1 1 B 5/71		7215-5D		
5/84	B	7303-5D		
// C 0 8 F 14/18	MKK	9166-4J		

審査請求 未請求 請求項の数16(全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-338271

(22)出願日 平成3年(1991)12月20日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 松沼 悟

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

(72)発明者 小角 雄一

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

(72)発明者 鬼頭 諒

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

(74)代理人 弁理士 薄田 利幸 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体及びその製造方法と製造装置

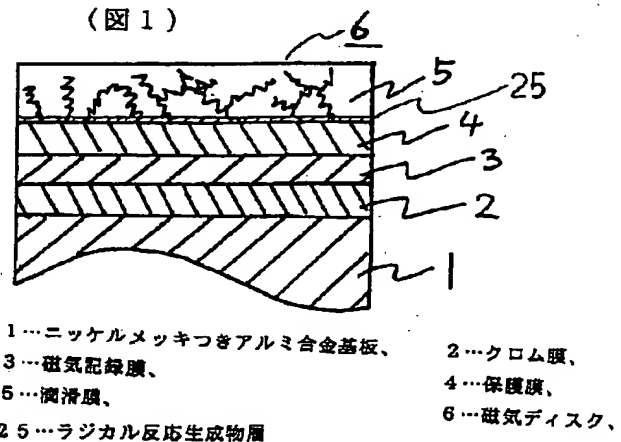
(57)【要約】

【目的】潤滑膜と保護膜の界面の密着性を向上させ、耐久性と耐候性に優れた記録媒体を得ることと、併せてその製造方法と製造装置とを得ることにある。

【構成】ディスク基板1上にクロム膜2、磁気記録膜3、保護膜4をスパッタにより連続成膜し、この上に潤滑膜5を塗布した記録媒体を試料として、これをプラズマ生成チャンバー22内に保持し、その表面にフッ素と四フッ化炭素のプラズマCVDにより生成せしめたラジカル(フッ素と炭素を含む)を照射することにより、保護膜と潤滑膜との界面にラジカル反応生成物層25を形成する。

【効果】照射されたラジカルが潤滑膜と保護膜の界面に作用することにより、潤滑剤分子と保護膜表面の間に化学結合が生成し、潤滑膜の耐飛散性が向上する。

(図1)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】非磁性基板表面に少なくとも磁性膜と保護膜と潤滑膜とが順次積層されてなる磁気記録媒体において、前記保護膜と潤滑膜との界面にラジカル反応生成物を介在せしめて成る磁気記録媒体。

【請求項2】上記ラジカル反応生成物が、保護膜と潤滑膜とフッ素、炭素、ホウ素及び酸素の少なくとも一種のラジカルとの反応生成物から成る請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項3】上記保護膜がカーボン系保護膜から成り、潤滑膜がフッ素系有機高分子膜から成る請求項1もしくは2記載の磁気記録媒体。

【請求項4】非磁性基板表面に少なくとも磁性膜と保護膜と潤滑膜とを順次積層、形成する工程を有してなる磁気記録媒体の製造方法において、前記潤滑膜の形成工程後に前記基板の潤滑膜面をラジカル処理する工程を付加することにより、少なくとも前記保護膜と潤滑膜との界面にラジカル反応生成物を形成せしめて成る磁気記録媒体の製造方法。

【請求項5】上記ラジカル処理する工程と共に、赤外域及び紫外域の少なくとも一方の光を上記潤滑膜面に照射する工程とを有して成る請求項4記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項6】上記ラジカル処理する工程を、フッ素、炭素、ホウ素及び酸素の少なくとも一種の元素を含むラジカル原料ガスをプラズマ存在下に供給してラジカルを生成せしめ、これを上記潤滑膜面に照射する工程として成る請求項4もしくは5記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項7】上記ラジカル原料ガスをプラズマ存在下に供給してラジカルを生成せしめ、これを上記潤滑膜面に照射する工程のプラズマ発生源を、希ガスを放電ガスとする直流グロー放電、RF放電、マイクロ波放電、コロナ放電、無声放電、電子サイクロトロン共鳴プラズマ及び衝撃波プラズマの少なくとも一種で構成して成る請求項4もしくは5記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項8】上記ラジカル処理する工程を、ラジカル発生の気体状前駆体に紫外域もしくは赤外域のレーザを照射するか、もしくはシンクロトロン軌道放射光を照射してラジカルを生成せしめ、これを上記潤滑膜面に照射する工程として成る請求項4もしくは5記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項9】上記ラジカル処理する工程を、ラジカル発生の固体もしくは液体原料ターゲットに紫外域もしくは赤外域のレーザを照射してラジカルを生成せしめ、これを上記潤滑膜面に照射する工程として成る請求項4もしくは5記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項10】上記ラジカル処理する工程を、ペルフルオロアルケンもしくはペルフルオロアルキンの共存下で処理する工程として成る請求項4もしくは5記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項11】ラジカル処理チャンバーと、前記チャンバー内にラジカルを発生する手段と、前記チャンバー内に保護膜上に予め潤滑膜を被覆した磁気記録媒体を保持する手段と、前記ラジカル発生手段により生成せしめたラジカルを前記潤滑膜面に照射するラジカル処理手段とを有して成る磁気記録媒体の製造装置。

【請求項12】上記ラジカル発生手段を、ラジカル原料ガスをプラズマ存在下に供給してラジカルを生成せしめる手段として成る請求項11記載の磁気記録媒体の製造装置。

【請求項13】上記プラズマ発生手段を、直流グロー放電、RF放電、マイクロ波放電、コロナ放電、無声放電、電子サイクロトロン共鳴プラズマ及び衝撃波プラズマの少なくとも一種の方法により希ガスを放電させる手段で構成して成る請求項12記載の磁気記録媒体の製造装置。

【請求項14】上記ラジカル発生手段を、ラジカルを発生させる固体もしくは液体原料ターゲットに紫外域もしくは赤外域のレーザを照射してラジカルを生成せしめる手段として成る請求項11記載の磁気記録媒体の製造装置。

【請求項15】上記ラジカル発生手段と共に、赤外域及び紫外域の少なくとも一方の光を上記潤滑膜面に照射する手段を具備して成る請求項11記載の磁気記録媒体の製造装置。

【請求項16】上記ラジカル発生手段と共に、ペルフルオロアルケンもしくはペルフルオロアルキンの導入手段を具備して成る請求項11記載の磁気記録媒体の製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、磁気記録媒体及びその製造方法と製造装置に係り、さらに詳細には磁気記録媒体の保護膜とその上に被覆、形成される潤滑剤膜との密着性（結合力）を改善する磁気記録媒体及びその製造方法と製造装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】たとえば電子計算機の高速書き込み読みだし型大容量記憶装置として使用される磁気記録装置は、磁気ヘッドと回転する磁気記録ディスク（以下、磁気ディスクと称する）などからなり、磁気ヘッドが一時的あるいは定期的に磁気ディスク表面に接触するタイプが一般的である。この磁気ディスクは、非磁性基板の表面に記録密度の高い強磁性薄膜がスパッタ法などにより形成され、その上に非晶質炭素あるいは無機化合物などからなる保護膜が形成され、さらに耐摺動性、耐食性を高めるために保護膜上に液体潤滑剤を塗布することが一般に行われている。

【0003】この場合、磁気ヘッドと回転する磁気ディスクの摺動によって液体潤滑剤がディスク表面から飛散

したり、分解・蒸発したりして潤滑剤量が減少すると摺動特性が劣化し、さらには磁気ヘッドと磁気ディスクの間の動摩擦係数の増加から磁気ヘッドの保持機構が破壊することもある。また、逆に潤滑剤が多すぎたり、流動性が良すぎたりすると磁気ディスクの停止中に接触している磁気ヘッドのまわりに潤滑剤が集まり、磁気ヘッドと磁気ディスクが粘着したりする。さらに、ノートブック型コンピュータのようなパーソナルコンピュータに内蔵される小型の磁気記録装置では、使用する環境が一般の室内や時には室外、はては自動車内など高温多湿の環境下と、大きく変動することから高温から低温まで広い温度範囲で液体潤滑剤が保護膜上で安定した潤滑作用を発揮することが望まれる。このように、磁気記録装置においては潤滑剤の保護膜への密着性が耐久性や信頼性を左右することになることがわかっている。

【0004】このような潤滑剤の保護膜への密着性の問題を解決するために、従来からも種々検討されてきており、たとえば特開昭61-155345号公報に開示されるように、アンカー機能（下地に結合し易く、剥離しにくい）を持つ末端基を含むペルフルオロポリエーテルのようなフッ素系高性能潤滑剤を保護膜上に塗布する技術が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このように耐飛散性にすぐれ、化学的に安定に改良された潤滑剤であっても、最近の磁気ディスクの回転速度の高速化と磁気ヘッドの磁気ディスクからの浮上量の低下に伴い、磁気ヘッドと磁気ディスクの摺動時に潤滑剤が飛散・減少することは、避けられなくなってきた。特に磁気ヘッドと回転する磁気ディスクの接触温度は数百℃にも上昇することがわかっており、そのためにペルフルオロポリエーテル系潤滑剤が遊離・分解して減少する機構も解明されている。これは、もともとカーボン保護膜表面は、比較的安定で末端基などの付与によっても付着量は上がっても付着力はそれほど上がらないためである。また、もっとも一般的で安定な潤滑膜の形成法といわれる潤滑剤溶液による潤滑剤の塗布工程において、化学的に活性の強い末端基を使うことは、例えば保護膜自体あるいは磁性膜までも劣化させ恐れがあるため安易に使用できず、潤滑剤と保護膜界面に存在する汚染物を十分に取り除くことなしに塗布せざるを得ない状態であった。

【0006】したがって、本発明は、以上の点に鑑みてなされたものであり、その第1の目的は、磁気ヘッドと回転する磁気ディスクの摺動時に潤滑剤が保護膜表面から飛散しにくい強固な結合力でつながった潤滑膜と保護膜の界面を持ち、磁気記録装置のおかれた環境の変動、すなわち、温度変化、湿度変化、気圧変化に強く、汚染物質による潤滑膜の破壊の少ない耐環境性に優れ耐久性と信頼性に優れた記録媒体を提供することにある。

【0007】さらに、第2の目的は、かかる耐久性と信

頼性に優れた記録媒体を容易に製造することのできる改良された製造方法を提供することにある。

【0008】さらに、第3の目的は、かかる改良された製造方法を容易に実施できる製造装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記第1の目的は、非磁性基板表面に少なくとも磁性膜と保護膜と潤滑膜とが順次積層されてなる磁気記録媒体において、前記保護膜と潤滑膜との界面にラジカル反応生成物層を介在せしめて成る磁気記録媒体により、達成される。このラジカル反応生成物としては、保護膜と潤滑膜とが例えばフッ素、炭素、ホウ素及び酸素の少なくとも一種のラジカルと反応して生じた反応生成物から成るものである。保護膜としては、例えば非晶質カーボン、ダイヤモンド構造を有するカーボン系保護膜が好ましいが、その他、例えば立方晶窒化ホウ素の如き窒化物、シリカの如き酸化珪素等も用いられる。

【0010】さらに上記第2の目的は、非磁性基板表面に少なくとも磁性膜と保護膜と潤滑膜とを順次積層、形成する工程を有してなる磁気記録媒体の製造方法において、前記潤滑膜の形成工程後に前記基板の潤滑膜面をラジカル処理する工程を付加することにより、少なくとも前記保護膜と潤滑膜との界面にラジカル反応生成物層を形成せしめて成る磁気記録媒体の製造方法により、達成される。そして、好ましくは上記ラジカル処理する工程と共に、赤外域及び紫外域の少なくとも一方の光を上記潤滑膜面に照射する工程をさらに付加することが望ましい。これにより、保護膜表面と潤滑剤分子の間に30 kcal/mol以上の結合エネルギーを持つ結合を生じさせることができる。

【0011】また、上記潤滑膜と保護膜界面に作用させて潤滑剤を保護膜表面に固定化するラジカルとしては、フッ素、炭素、窒素、ホウ素、酸素の少なくとも一種の1原子ラジカル、もしくは複数の元素の組み合わせからなる分子ラジカルの少なくとも一種が挙げられる。

【0012】上記ラジカル処理する工程におけるラジカル生成法の一つとして、フッ素、炭素、ホウ素及び酸素の少なくとも一種の元素を含むラジカル原料ガスをプラズマ存在下に供給してラジカルを生成せしめる方法がある。そしてラジカル原料ガスをプラズマ存在下に供給してラジカルを生成せしめる際のプラズマ発生源としては、例えばArの如き希ガスを放電ガスとする直流グロー放電、容量結合型もしくは誘導結合型のRF放電、マイクロ波放電、コロナ放電、無声放電、電子サイクロトロン共鳴プラズマ及び衝撃波プラズマの少なくとも一種で構成することができる。

【0013】また、上記ラジカル処理する工程における他のラジカル生成法の一つとして、ラジカル発生の気体状前駆体に紫外域もしくは赤外域のレーザを照射する

か、もしくはシンクロトロン軌道放射光を照射して誘電破壊もしくは光分解によりラジカルを生成せしめる方法等がある。上記レーザーとしては、単独の波長あるいは複数の波長を照射しても良い。また、上記ラジカル発生気体状前駆体としては、例えばフッ素、四フッ化炭素、ペルフルオロエタンなどのハロゲン化炭素、炭化水素などの気体があげられる。

【0014】さらにまた、上記ラジカル処理する工程におけるその他のラジカル生成法の一つとして、ラジカル発生固体もしくは液体原料ターゲットに紫外域もしくは赤外域のレーザーを照射してラジカルを生成せしめる方法もある。この方法は、紫外域あるいは赤外域のレーザーによる固体あるいは液体表面のアブレーションにより生成させる方法として知られているもので、アブレーションのターゲットとしては、例えばポリテトラフルオロエチレンやペルフルオロポリエーテルなどが挙げられる。

【0015】上記ラジカル処理する工程において、潤滑膜面にラジカルを照射するときに、ペルフルオロアルケンもしくはペルフルオロアルキンの共存下でラジカル処理することも有効である。

【0016】ここで、記録媒体としては、接触型あるいは部分接触型磁気ヘッドを持つ磁気ディスク、磁気テープ、光磁気ディスクなどが挙げられる。磁気ディスクの基板としては、たとえばアルミニウム合金、ガラス、グラファイト等の非磁性基板が使用される。アルミニウム合金基板には、表面にニッケル・リンなどをメッキしたものであっても良い。また、テクスチャ加工として、基板を回転させながらダイヤモンド砥粒や研磨テープを押し当てることにより基板上に同心円上の微細な溝を形成し、ヘッドの浮上特性を改良したり、磁気異方性を制御するなどのことも行われる。さらに、ガラス基板では、

強酸などの薬品により、表面をエッチングして微細な凹凸を付け、ヘッドと接触する面積を減らし、摺動時の接線力を減少させても良い。

【0017】また、磁気ディスクの基板上には、記録膜を成膜する前に記録膜の磁気特性を良好なものにするためにクロムなどを下地膜としてスパッタ法などで成膜しても良い。磁気ディスク基板の磁気記録膜としては、コバルト・ニッケル、コバルト・クロム、コバルト・クロムにプラチナ、タンタル、バナジウム、サマリウムなどを少量混ぜたものが使われる。

【0018】磁気ディスク基板の保護膜としては、前述のとおり、カーボン系保護膜として、例えば非晶質炭素保護膜を用いるのが一般的である。この非晶質炭素保護膜の形成法としては、グラファイトをターゲットとした不活性ガス中あるいは不活性ガスとメタンなどの炭化水素ガスとの混合ガス中のスパッタリングにより形成する方法や、炭化水素ガス、アルコール、アセトンなどの有機化合物を単独あるいは水素ガス、不活性ガスなどと混合して、プラズマCVDにより形成する方法、あるいは有機化合物をイオン化し、電圧をかけて加速し基板に衝突させて形成する方法などがある。さらに、非晶質炭素保護膜の代わりに、例えば水素化ホウ素とアンモニアと水素を原料としたプラズマCVD法によって形成される立方晶窒化ホウ素膜などを用いることも可能である。

【0019】磁気ディスク基板の保護膜の上には、炭素とフッ素と酸素からなるペルフルオロポリエーテル系潤滑剤が塗布されるのが一般的である。その主鎖構造としては、下記表1中の式(1)、(2)及び(3)で表されるものなどが使われる。

【0020】

【表1】

〈表1〉

潤滑剤の構造式	
$\begin{array}{c} \text{—(CF—CF}_2\text{—O)—} \\   \\ \text{CF}_3 \end{array} \quad \text{... (1)}$	
$\text{—(CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O)—} \quad \text{... (2)}$	
$\text{—(CF}_2\text{CF}_2\text{O)—(CF}_2\text{O)—} \quad \text{... (3)}$	

【0021】ただし、これら式中のn、mは正の整数で分子量によって定まるものであり、平均分子量として

は、1、500から10、000程度のものがよい。末端基は、付いたものである必要はない。末端基付きのもの

のを使うときは、フルオロアルキル基などの中性基、水酸基やカルボン酸基やエーテル基などのような酸性基を片末端あるいは両末端に付けたものがよい。

【0022】これらの潤滑剤の塗布方法としては、フロンなどの有機溶媒に潤滑剤を溶かし、その溶液に保護膜まで成膜した磁気ディスクを浸せし、0.1～5 mm/sのゆっくりした速度で引き上げる方法がある。潤滑剤分子が保護膜にしっかりと付着するように潤滑剤溶液に磁気ディスクを浸漬した後、しばらく放置しても良い。また、浸漬中に潤滑剤溶液を攪拌してもよい。潤滑剤溶液から引き上げた後、付着力の弱い余分な潤滑剤を落とすためにさらに有機溶剤に浸漬しても良い。さらに、潤滑剤溶液あるいは有機溶剤に浸漬中に超音波をかけても良い。このようにして得られた潤滑膜は、通常数 nmの極めて薄いものである。

【0023】

【作用】まず、保護膜上に形成されていた潤滑剤と保護膜の界面にラジカルが照射されると、界面付近の潤滑剤分子と保護膜表面が励起される。このラジカルによる界面励起の効果は、主として次の二つがある。その一つは、界面付近の潤滑剤分子と保護膜表面の反応を引き起こす効果、もう一つは、界面付近にある潤滑剤塗布工程前に保護膜表面に付いた汚染物を排除する効果である。このうち、前者の反応によって潤滑剤分子と保護膜表面の間にラジカル反応生成物が形成されて強固な化学結合が生成する。ラジカルにより励起される反応は、この他に潤滑剤分子の切断と再結合、保護膜表面の修飾（改質）がある。この結果、潤滑剤分子は、あるところでは短くなり、あるところでは互いに複雑に絡み合って離散しにくい構造となる。ラジカル生成を保護膜の近傍で放電によるプラズマによって行えば、これらの効果はさらに促進される。これは、プラズマから生成した電子や紫外線などの各種電磁波が潤滑剤と保護膜界面まで達するからである。

【0024】また、ラジカル照射をペルフルオロアルケンあるいはペルフルオロアルキンの共存下で行うと、ラジカルとこれらのペルフルオロ化合物が反応し、生成したフッ化アルキルラジカルの一部が潤滑剤表面あるいは部分的に露出した保護膜表面にさらに反応し、潤滑膜を増強することができる。

【0025】また、ラジカルを潤滑剤と保護膜表面とに作用させるときに、同時にあるいは事後に赤外域あるいは紫外域の光を照射することによって保護膜表面と潤滑剤分子の間に30 kcal/mol以上の結合エネルギーを持つ結合を密度高く生成することができる。これは、赤外域や紫外域の光は数十 nmの膜厚の保護膜に吸収されることが少なく、効率的に保護膜と潤滑膜の界面を励起することが可能だからである。このことがラジカル照射の効果とあいまって、潤滑剤分子と保護膜表面に化学結合を生成することを促進する。光照射は、この化学結合生

成の障害となる保護膜と潤滑膜界面に存在する小分子量の炭化水素系を中心とした汚染物を励起して膜外に排除する効果も持つ。

【0026】これらの作用に基づく効果により、磁気記録装置のおかれた環境の変動、すなわち、温度変化、湿度変化、気圧変化に強く、汚染物質による潤滑膜の破壊の少ない耐環境性に優れた記録媒体が得られ、さらには潤滑膜と保護膜表面に汚染物質のない、記録媒体が得られる。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づき具体的に説明する。

＜実施例1＞図1は、本発明の一実施例を説明するための記録媒体の概略断面図を示したものである。同図において1は、ニッケル・リンメッキを施したアルミニウム合金製のディスク基板（たとえば5.25インチディスク）で、その上にスパッタリングにより厚さ500 nmのクロム下地膜2、厚さ50 nmのコバルト・ニッケル磁性膜3、厚さ50 nmの非晶質炭素保護膜4が連続搬送成膜装置により順次形成される。さらに、その上にはペルフルオロポリエーテル系の高分子潤滑剤5（末端官能基なし、分子量約4000）が膜厚5 nmの厚さでフロン溶液（濃度0.2 wt%）によるディップ法により塗布されている。ディップ時間は5分、引き上げ速度は2 mm/sである。

【0028】その後、このディスクを図2に示されるラジカル照射装置に入れ、ラジカルを照射した。図2において、6は潤滑膜まで形成された5.25インチの磁気ディスク、7は直流グロー放電のための電極、8はチャンバーである。磁気ディスクをセットした後、図示されていないターボ分子ポンプにより排気口21からチャンバー内を真空にひいた。その後、チャンバー8を閉じ、ガス導入口22からラジカル前駆体となるフッ素を50 mTorr、放電ガスとなるアルゴンを300 mTorrを導入し、電圧2,000 V、放電時間5分の条件でグロー放電を起こし磁気ディスク6の表面をラジカル処理した。そしていったん放電気体を脱気した後、窒素ガスでパージしてチャンバー内の圧力を外気圧に戻してチャンバーから磁気ディスクを取り出した。かくして、保護膜4と潤滑膜5との界面にはラジカル反応生成物層25が形成された。

【0029】なお、比較例としてラジカル照射をしていない磁気ディスク（以下、これを参照ディスクと呼ぶ）を別に用意した。そしてこれら両者の特性比較を以下の手法にしたが行なった。まず、潤滑剤の保護膜に対する密着性を試すためにフロン浸漬による超音波洗浄実験を行った。本実施例の磁気ディスクと参照ディスクを10リットルのフロン中で超音波をかけながら5分間浸せきした。その後、二つのディスクを2 mm/sの速度で引き上げた。この洗浄を計3回繰り返した。洗浄

後、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR高感度反射法）によるCF伸縮振動の定量により、潤滑剤の膜厚を測定したところ、参照ディスクは潤滑剤が完全に除去されたのに対して、本実施例のディスクは4.5nmの膜厚があり（当初5nm形成）、ラジカル照射により潤滑膜が強固に固定され、飛散性が格段に向上されたことが確認された。

【0030】次に、磁気ディスクの耐久性と信頼性とを試験するためにコンタクト・スタート・ストップ（Contact Start Stop略してCSSと呼ぶ）試験を行った。このCSS試験は、スライダー機構を固定させたまま磁気ディスクを回転させ、磁気ヘッドを浮上させた後、ディスクを停止する、というサイクルを一定間隔で繰り返す磁気ディスク装置の駆動試験である。なお、CSS試験において、一定速度に達した時の磁気ディスクの回転数は5,000rpm、磁気ヘッドの浮上量は100nm、外部気温は24℃である。

【0031】その結果、参照ディスクでは、繰り返し回数30,000回後に磁気ディスク表面に損傷がみられたのに対して、本実施例のディスクの場合には、繰り返し回数100,000回後においても磁気ディスク表面に損傷がみられず、少なくとも3倍の耐久力を示した。また、CSS試験後に磁気ディスク表面の潤滑剤の膜厚を顕微FT-IR（最小分析領域25μm角）で測定すると、参照ディスクでは、スライダーのあたっていた部分（摺動部）は0.1nmであったのに対して本実施例のディスクでは、繰り返し回数は参照ディスクに比べて3倍以上であるのに3.4nmとまだ十分な量の潤滑剤が残っており、ラジカル照射により摺動時の潤滑剤の飛散が抑えられていることが確認された。

【0032】さらに、本実施例の磁気ディスクと参照ディスクを80℃、90%RH恒温恒湿環境内に100時間放置するという環境試験を行ったところ、参照ディスクでは腐食点が14カ所現れたのに対して、本実施例のディスクでは、腐食点がまったく見られなかった。

【0033】＜実施例2＞図3は本発明の他の実施例に関わる磁気ディスクの製造装置の概略断面図である。以下、実施例1と同様に図面にしたがって説明すると、同図において6はラジカル処理の対象となる磁気ディスクであり、9は真空チャンバー、10はプラズマCVD用電極である。磁気ディスク6は、強化ガラス製のディスク基板（たとえば3.5インチディスク）で、その上にスパッタリングで厚さ400nmのクロム下地膜、厚さ40nmのコバルト・クロム・プラチナ磁性膜が順次形成され、その上にメタンを原料としたプラズマCVD法により、厚さ10nmの非晶質炭素膜を形成した。その磁気ディスクにスピンコート法により、ペルフルオロポリエーテル系の潤滑剤を3nmの厚さに塗布した。その後、この磁気ディスクを真空チャンバー9に入れ、排気口21から真空に引いた後、ガス導入口22からラジカ

ル前駆体として四フッ化炭素20mTorr、フッ素50mTorrを20sccmの流量で流し、出力800WでプラズマCVDを10秒行ないラジカル処理をした。この例のラジカルは炭素とフッ素とを含んでいる。

【0034】このようにして形成された本実施例の磁気ディスクを実施例1と同じ条件下でCSS試験により寿命評価を行った。その結果、本実施例の場合、繰り返し回数150,000回後も磁気ディスクに損傷がみられず、実施例1と同様の顕微FT-IRで試験後の摺動部の潤滑剤膜厚を定量すると2.1nmとなり（当初の膜厚3nm）、ラジカル照射により高い潤滑剤耐飛散性が達成されていることがわかった。

【0035】さらに200℃の素素雰囲気下に100時間放置するという熱飛散性の試験を行ったところ、ラジカル照射を行っていない参照ディスクでは潤滑膜厚の35%が減少したのに対して、本実施例の磁気ディスクは試験後の潤滑膜厚減少率は5%にとどまり、ラジカル照射による耐熱飛散性の向上が確認された。

【0036】＜実施例3＞図4は本発明の他の実施例に関わる磁気ディスクの製造装置の概略断面図である。以下、実施例1と同様に図面にしたがって説明すると、同図において6は磁気ディスク、11は真空チャンバー、12はレーザー光23の導入窓を兼ねる石英製集光レンズ（f=200mm）、24はレーザー光のストップ、13はディスク回転機構、14はペルフルオロアルケンガス導入用のノズル、15は紫外光照射用の150Wの低圧水銀灯である。ディスク回転機構13は上下に動かすことができ、レーザー23の集光点とディスク6の距離を任意に変えることができる。

【0037】磁気ディスク6は、実施例2と同じ3nmの膜厚の潤滑膜付きの磁気ディスクである。磁気ディスクをディスク回転機構により20rpmで回転させ、チャンバー内を排気口21から真空に引いた後、ガス導入口22からラジカル前駆体としてヘキサフルオロエタン10Torr、フッ素10Torrを20sccmで流すと同時にノズル14からペルフルオロプロペン3Torr、5sccm流し、ArFエキシマーレーザー光（193nm、200mJ/パルス、50Hz）を石英製集光レンズ12で集光し、誘電破壊（ブレイクダウン）を5分間行ないラジカル処理をした。レーザー光集光の間、低圧水銀灯15も同時に点灯させた。この例のラジカルは炭素とフッ素とを含んでいる。上記の処理後、磁気ディスクの潤滑膜厚をFT-IRで測定したところ処理前の3.0nmから3.4nmに微増した。これは、光誘電破壊と紫外光照射による潤滑膜補強機構によるものである。

【0038】このようにして形成された本実施例の磁気ディスクを実施例1と同じ条件下でCSS試験により寿命評価を行った。その結果、本実施例の磁気ディスクでは、繰り返し回数950,000回後においても磁気デ



ディスクに損傷が見られず、実施例1と同様に顕微FT-IRで試験後の摺動部の潤滑膜厚を定量すると2.1nm(当初の膜厚3nm)となり、ラジカル処理により摺動時の耐飛散性が向上していることが明らかになった。

【0039】さらに、本実施例の磁気ディスクと参照ディスクを60℃、40%RHという環境下で10MBのデータの連続書き込み・読みだし試験を行ったところ、参照磁気ディスクでは、試験開始後2時間後にエラーが現れたのに対して、本実施例の場合は、24時間後においても正常に書き込み・読みだし動作が行われ、本実施例の磁気ディスクの高い耐環境性が確認された。

【0040】<実施例4>図5は本発明の他の実施例に関わる磁気ディスクの製造装置の概略断面図である。以下、図面にしたがって説明すると、同図において6は磁気ディスク、13はディスク回転機構、16はラジカルを生成するレーザーアブレーション用のターゲット(本実施例ではペルフルオロポリエーテルグリースを表面に塗布したテトラフルオロポリエチレン板)、17は合成石英製凸面鏡、18は真空チャンバー、19は凸面鏡とアブレーション用ターゲットを切り替えるための直線移動機構、20は紫外域レーザー光23が入射するための石英窓である。22はガス導入口である。

【0041】実施例2と同様に潤滑膜まで形成した3.5インチ磁気ディスク6をチャンバー18にいれ、排気口21から真空中に引きながら、回転機構により30rpmで回転した。そして石英窓20からKrFエキシマレーザー光(248nm)を $f=600\text{mm}$ の石英レンズ12で入射し、アブレーション用ターゲット16上で焦点を結ぶようにした。照射条件は400mJ/パルス、繰り返し100Hz、照射時間は1分間である。このアブレーションによりターゲット16からフッ素、炭素及び酸素を含むラジカルが生成され、ディスク表面がラジカル処理された。

【0042】アブレーション後、直線移動機構19により凸面鏡17にレーザー光23があたるようにし、ガス導入口22からテトラフルオロエチレンを1Torr、50sccmで導入しながら石英レンズ12をはずして10mJ/パルスの条件でデフォーカスしながら2分間レーザー光をディスク表面に照射した。

【0043】このようにしてラジカル処理とエキシマレーザー光の照射処理がなされた本実施例の磁気ディスクを、実施例1と同じ条件でCSS試験により寿命評価を行った。その結果、本実施例の磁気ディスクでは、繰り返し回数850、000回後においても磁気ディスクに損傷が見られず、実施例1と同様の顕微FT-IRで試験後の摺動部の潤滑膜厚を定量すると1.8nmとなり(当初の膜厚3nm)、ラジカル処理により摺動時の耐飛散性が向上していることが明らかになった。

【0044】<実施例5>実施例1でラジカル前駆体として用いたフッ素ガスの代わりに、この例ではアンモニ

アガスを用い、実施例1と同様の方法でラジカル処理をした。この場合、生成したラジカルは窒素を含むものであり、ラジカル処理の結果は実施例1とほぼ同等の効果が得られた。

【0045】<実施例6>実施例1でラジカル前駆体として用いたフッ素ガスの代わりに、この例ではジボラン( $\text{B}_2\text{H}_6$ )を用いて実施例1と同様の方法でラジカル処理をした。この場合、生成したラジカルはホウ素を含むものであり、ラジカル処理の結果は実施例1とほぼ同等の効果が得られた。

【0046】

【発明の効果】以上、詳述したように本発明により所期の目的を達成することができた。すなわち、第1の目的達成手段によれば、保護膜上に形成されていた潤滑剤と保護膜の界面にはラジカル照射により反応生成物層が形成され、強固な化学結合が生じ潤滑膜の耐性を格段に改善した記録媒体を実現することができた。

【0047】また、第2の目的達成手段によれば、各種ラジカル処理により、潤滑膜の耐性を格段に改善した記録媒体を容易に得ることができるようになった。すなわち、ラジカル処理により潤滑剤膜と保護膜の界面付近の潤滑剤分子と保護膜表面が励起される。この界面励起により、界面付近の潤滑剤分子と保護膜表面の反応を引き起こす効果と界面付近にある潤滑剤塗布工程前に保護膜表面に付いた汚染物を排除する効果が生じる。前者の反応によって潤滑剤分子と保護膜表面の間に強固な化学結合が生成し、さらに、このほかに潤滑剤分子の切断と再結合、保護膜表面の修飾(改質)がある。この結果、潤滑剤分子は、あるところでは短くなり、あるところでは互いに複雑に絡み合って離散しにくい構造となる。このために、磁気ヘッドとの摺動中でも潤滑膜の減少・離散による摺動特性の劣化が緩和されて、長寿命で信頼性に優れた記録媒体が実現される。

【0048】また、上記の効果に加えて、ラジカルを作用させるときに、同時にあるいは事後に赤外域あるいは紫外域の光を照射することによって保護膜表面と潤滑剤分子の間に更に強固な結合エネルギー(30kcal/mol以上)を持つ結合を生成することができる。このことによりラジカル照射の効果とあいまって、潤滑剤分子と保護膜表面に密度の高い化学結合を生成することを促進する。光照射は、この化学結合生成の障害となる保護膜と潤滑膜界面に存在する小分子量の炭化水素系を中心とした汚染物を励起して膜外に排除する効果も持つ。これらの効果により、磁気記録装置のおかれた環境の変動、すなわち、温度変化、湿度変化、気圧変化に強く、汚染物質による潤滑膜の破壊の少ない耐環境性に優れた記録媒体が実現できる。

【0049】また、第3の目的達成手段によれば、比較的簡単な構成でラジカル処理槽値を実現することができ、上記第2の目的達成手段である記録媒体の製造方法

を容易に実施することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明記録媒体の一実施例となる要部概略断面図である。

【図2】本発明の一実施例となる記録媒体の製造方法及び製造装置を説明する装置構成の要部概略断面図である。

【図3】本発明の同じく他の実施例となる装置構成の要部概略断面図である。

【図4】本発明の同じく他の実施例となる装置構成の要部概略断面図である。

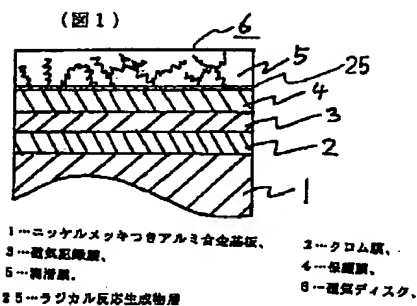
【図5】本発明の同じく他の実施例となる装置構成の要部概略断面図である。

【符号の説明】

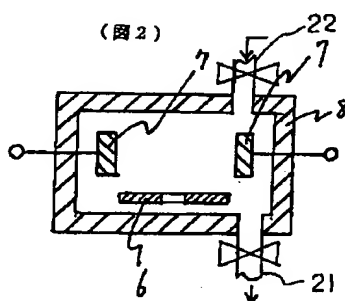
1…ニッケルメッキつきアルミ合金基板、  
2…クロム膜、  
3…磁気記録膜、  
4…保護膜、  
5…潤滑膜、  
6…磁気ディスク、  
7…直流グロー放電電極、  
8…真空チャンバー、  
9…CVD付き真空チャンバー、  
10…CVD用電極、  
11…誘電破壊用真空チャンバー、  
12…石英製集光レンズ、  
13…ディスク回転機構、  
14…ガス導入用ノズル、  
15…低圧水銀灯、  
16…レーザーアブレーション用ターゲット、  
17…石英製凸面鏡、  
18…レーザーアブレーション用真空チャンバー、  
19…直線移動機構、  
20…石英製窓、  
21…排気口、  
22…ガス導入口、  
23…レーザ光、  
24…レーザストップ、  
25…ラジカル反応生成物層。

7…直流グロー放電電極、  
8…真空チャンバー、  
9…CVD付き真空チャンバー、  
10…CVD用電極、  
11…誘電破壊用真空チャンバー、  
12…石英製集光レンズ、  
13…ディスク回転機構、  
14…ガス導入用ノズル、  
15…低圧水銀灯、  
16…レーザーアブレーション用ターゲット、  
17…石英製凸面鏡、  
18…レーザーアブレーション用真空チャンバー、  
19…直線移動機構、  
20…石英製窓、  
21…排気口、  
22…ガス導入口、  
23…レーザ光、  
24…レーザストップ、  
25…ラジカル反応生成物層。

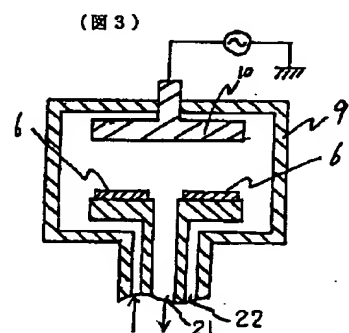
【図1】



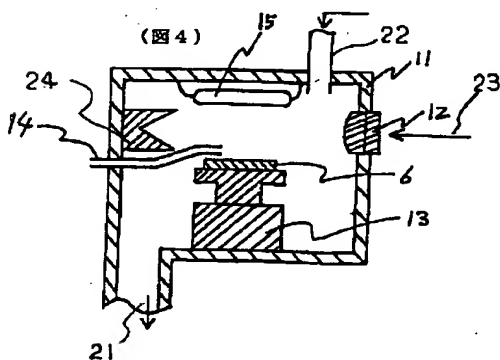
【図2】



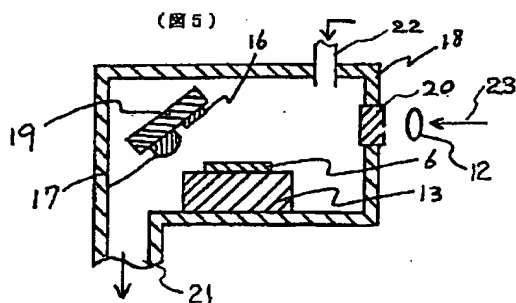
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 1 0 N 30:06

30:08

40:18

50:08

(72) 発明者 藤巻 成彦

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株

式会社日立製作所生産技術研究所内